

A0'

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-221338

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月6日

C 03 C 3/068
3/072
3/095
3/097
3/108
3/115
3/15
3/19
3/23
4/00

6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G

85-221338

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学ガラス

⑮ 特 願 昭59-74559

⑯ 出 願 昭59(1984)4月12日

⑰ 発 明 者 井 上 敏 相模原市上溝3125-13
⑱ 出 願 人 株式会社 小原光学硝 相模原市小山1丁目15番30号
子製造所

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で、 B_2O_3 1~50%、 SiO_2 0~45%
ただし、 $B_2O_3 + SiO_2$ 20~60%、 La_2O_3 1~52%、
 Y_2O_3 0.1~20%、 MgO 0~15%、 CaO 0~30%、
 SrO 0~40%、 BaO 0~50%、 ZnO 0~40%、
 PbO 0~30%、ただし、 $MgO + CaO + SrO + BaO$
 $+ ZnO + PbO$ 1~60%、 Li_2O 0.5~15%、
 ZrO_2 0~10%、 Nb_2O_5 0~30%、 WO_3 0~20%、
 Al_2O_3 0~15%、 GeO_2 0~20%、 HfO_2 0~20%、
 Ta_2O_5 0~30%、 Gd_2O_3 0~35%、 Ca_2O_3 0~20%、
 In_2O_3 0~20%、 P_2O_5 0~15%、 TiO_2 0~20%、
%、 $Na_2O + K_2O + Cs_2O$ 0~10%、 As_2O_3
および/または Sb_2O_3 0~2%および上記各金
属元素の1種または2種以上の酸化物の1部または
は全部と置換した酸化物のFとしての合計 0~20%
を含有することを特徴とする光学ガラス。

(2) La_2O_3 が 1~45%であることを特徴とする

特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

(3) Li_2O が 1.1~15%であることを特徴とする
特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに
記載の光学ガラス。(4) $MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO$ が
5.1~60%であることを特徴とする特許請求の範
囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光学ガ
ラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 (n_d) = 1.62 ~ 1.85、
アッベ数 (ν_d) = 35 ~ 85 の範囲の光学常数
と優れた耐失透性とを維持させつつ、低転移温度
特性を付与して熱間成形性を改善した新規な光学
ガラスに関する。

従来から、上記光学常数を有する光学ガラスと
しては、 B_2O_3 および La_2O_3 を主成分とした種々の
ガラスが知られている。たとえば、 $B_2O_3 - SiO_2 -$
 $La_2O_3 - BaO - ZrO_2$ 系、 $B_2O_3 - La_2O_3 - Gd_2O_3 -$
 R_2O および/または Al_2O_3 系 (R_2O = 2価金属酸
化物)、 $B_2O_3 - SiO_2 - La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 -$

Ta_2O_5 系および $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{ZnO}$ 系等のガラスが、それぞれ特開昭 51-34914 号、特開昭 48-61517 号、特公昭 52-48603 号および特開昭 55-116641 号等の各公報において提案されている。しかし、これらのガラスは、いずれも、有害成分の排除や耐失透性の改善等に重点がおかれているだけであり、熱間成形性の改善については、配慮がまったくなされていない。このため、この種のガラスは、全般に転移温度（以下、 T_g という）が高く、また高屈折低分散性の優れたものはこの傾向が強くみられる。そのうえ、これらのガラスのうち Gd_2O_3 や Ta_2O_5 を使用する系のもは、原料コストが非常に高く不利である。一般に T_g の値は、ガラスの熱間成形性の難易度を左右する大きな要因となっているが、軟化ガラスをプレス成形する場合、プレス金型は、 T_g 近傍の高温にさらされるため、ガラスの T_g が高いほどその表面が酸化や金属組織の変化等を生じて、急速に劣化し、寿命が短くなりやすい。上記問題点の解決手段として、金型の材料や構造等に関

する技術が知られているが、これらは、経済的不利を伴ないやすい。

そこで、所望の光学特性および耐失透性等を維持しつつ、低 T_g 特性を付与して熱間成形性を改質したガラスが要望されている。

本発明は、上記の要求にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率（ n_d ）= 1.62~1.85、アッベ数（ ν_d ）= 35~65 の範囲の光学恒数と大量生産し得るに十分な失透に対する安定性（耐失透性）とを維持させつつ、低 T_g 特性を付与した光学ガラスを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{R}^{20} - \text{Li}_2\text{O}$ 系において、上記所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持させつつ、一段と低い T_g を付与し得るガラスが存在することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明にかかる光学ガラスの組成の特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、重量％で、 B_2O_3 1~50%、 SiO_2 0~45%

BEST AVAILABLE COPY

ただし、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 20~60%、 La_2O_3 1~52%、 Y_2O_3 0.1~20%、 H_2O 0~15%、 CaO 0~30%、 SrO 0~40%、 BaO 0~50%、 ZnO 0~40%、 PbO 0~30%、ただし、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{PbO}$ 1~60%、 Li_2O 0.5~15%、 ZrO_2 0~10%、 Nb_2O_5 0~30%、 WO_3 0~20%、 Al_2O_3 0~15%、 GeO_2 0~20%、 HfO_2 0~20%、 Ta_2O_5 0~30%、 Gd_2O_3 0~35%、 Ce_2O_3 0~20%、 In_2O_3 0~20%、 P_2O_5 0~15%、 TiO_2 0~20%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ 0~10%、 As_2O_3 および/または Sb_2O_3 0~2% および上記各金属元素の 1 種または 2 種以上の酸化物の 1 部または全部と置換した非化物の F としての合計 0~20% を含有することにある。

これを要するに、本発明による $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{R}^{20} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラスは、上記目的達成に当り、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{R}^{20}$ 系ガラスに、種々の成分中、とくに Y_2O_3 および Li_2O の 2 成分を組合せ共存させることがきわめて重要であるという従来技術にない知見にもとづいて構成されている

点に特徴がある。

つぎに、上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

本発明の光学ガラスにおいて、 B_2O_3 と SiO_2 成分は、ガラス形成成分として働くが、そのうち、 B_2O_3 成分の量が、1%未満であるとガラスの失透傾向が増大し、また 50%を超えると B_2O_3 成分の揮発により均質なガラスを得難くなる。また、 SiO_2 成分の量が、45%を超えると SiO_2 原料のガラス中への溶解性が悪化し、均質なガラスを得難くなる。さらに、 B_2O_3 成分と SiO_2 成分の合計量は、ガラスの失透防止のため 20%以上必要であり、このため B_2O_3 の量が 20%未満の場合は、 SiO_2 成分が必要となる。また、これらの成分の合計量が 80%を超えると目標の光学恒数を維持できなくなる。

La_2O_3 成分は、所期の光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であるが、1%未満では目標の光学恒数を維持しがたくなる。また La_2O_3 成分は、5%まで含有させることができるが、45%以下で

特開昭60-221338(3)

(2)

目的

等を
性を

たも

1.85.

と大

耐失

した

実験

0.3 -

光学

段と

を見

成の

量%

あると、一段と、耐失透性に優れたガラスが得られるので好ましい。 Y_2O_3 成分は、本発明のガラスにおいて、良好な耐失透性を維持しつつ、 Li_2O 成分の大幅な導入を可能にする効果があることをみだすことができた重要な成分であるが、その量が、0.1%未満では、その効果が十分でなく、また、その量が20%を超えると、ガラスは逆に失透傾向が増大する。

HgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO および PbO の各成分は、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これらの成分のうち、 HgO および CaO は、それぞれ、15%および30%を超えるとガラスの失透傾向が増大し、また SrO 、 BaO 、 ZnO および PbO は、それぞれ40%、50%、40%および30%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪化する。ただし、これら2価金属酸化物成分の上記諸効果を得るためには、これらの成分の1種または2種以上を合計量で少なくとも1%、好ましくは、5.1%以上含有させることが必要である。しかし、これらの成分の量が60%を超えるとガラスの化学

的耐久性が著しく悪化する。

Li_2O 成分は、前述のとおり、 Y_2O_3 成分との共存下において、ガラス中に広範囲に安定して含有させることができ、また、 T_g を著しく低下させることができるので、本発明のガラスにおいて重要な成分であるが、その量が0.5%以上であると上記の効果が顕著となるが、より十分な効果を得るためには、1.1%以上含有させることが好ましい。しかし、その量が15%を超えると失透傾向が増大する。

下記の成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学恒数の調整、耐失透性または化学的耐久性等の改善のため、必要に応じ添加することができる。

すなわち、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Al_2O_3 の各成分は、ガラスの安定化や化学的耐久性向上のために有効であるが、これらの量が、それぞれ10%、30%、20%および15%を超えると、逆にガラスは失透しやすくなる。

GeO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 および

を限

2 成

ち、

失透

分の

た、

のガ

得

計量

あり、

10%

計量

なく

与え

ばの

分は、

ドで

Ln_2O_3 の各成分は、ガラスを安定化させるのに有効であり、ガラスの諸特性を損なうことなく、それぞれ、20%、20%、30%、35%、20%および20%まで含有させることができる。

P_2O_5 成分は、ガラスに低分散特性を与える効果があるが、その量が15%を超えると失透傾向が著しく増大する。

TiO_2 成分は、ガラスの化学的耐久性を向上させるのに有効であり、20%まで含有させることができる。しかし、その量が多くなるとガラスが着色するので、光線透過性能の良好なガラスを得るためには9%以下が好ましい。

Na_2O 、 K_2O および Cs_2O の各成分は、いずれもガラスの均質化を促進する効果があるが、これらの成分の1種または2種以上の合計量が10%を超えると失透傾向が増大する。

As_2O_3 および/または Sb_2O_3 成分は、ガラスの脱泡剤として用いるが、これらの1種または2種以上の合計量が2%を超えると失透傾向が増大する。

F成分は、ガラスの液相温度を低下させ、耐失透性を向上させる効果があるが、上記金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した非化物のFとしての合計量が20%を超えると、ガラス熔融の際、F成分の揮発が多くなり均質なガラスを得難くなる。

つぎに、本発明にかかる B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - $R^{II}O$ - Li_2O 系の光学ガラスの実施組成例(No.1~No.40)とこれとほぼ同等の光学恒数を有する公知の B_2O_3 - La_2O_3 - $R^{II}O$ 系のガラスの比較組成例(No.1~No.VI)とを表-1に、またこれらのガラスの光学恒数(n_d 、 n_f)、転移温度(T_g)および失透試験結果を表-2に示す。また、表-1に示した本発明の実施例No.17、No.21およびNo.25とこれらの実施例に近似しており B_2O_3 - La_2O_3 - $R^{II}O$ 系ガラスに Li_2O のみを添加した比較例No.A、No.BおよびNo.Cのガラスについて、それぞれ、失透試験結果を組成とともに表-3に示す。

表-2および表-3における失透試験結果は、

特開昭60-221338(4)

白金製の50ccボットにガラス試料80gを入れて、
 電気炉中で各ガラスの熔融性の難易度に応じ、
 1100～1350℃の温度で2時間熔融した後、降温し
 て、各試料を1000℃および950℃でそれぞれ2時
 間保温した後、炉外に取り出して失透の有無を
 顕微鏡により観察したもので、その結果、失透が
 認められないガラスは○印で、また失透が認めら
 れたガラスは×印で示した。

(以下空白)

BEST AVAILABLE COPY

No	B ₂ O ₃
15	34
16	3
17	30
18	37
19	45.5
20	9
21	34
22	38
23	30
24	33
25	10
26	17
27	34.5
28	31.0
29	35

表-1

(単位：重量%)

No	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SrO	BaO	ZnO	PbO	Li ₂ O	その他の成分
1	30	21	11	6		12		14			1.7	Na ₂ O 2 K ₂ O 1.3 CaO 1
2	47	3	10	2	8	11	16.8				2.2	
3	14	16	1	1		12	4.5	26	10		7.5	P ₂ O ₅ 10 Al ₂ O ₃ 4
4	40	14	8	0.3	2	24					2.7	Al ₂ O ₃ 8
5	23	28	15	2		6		20			8	
6	25				4	4	3	2			3	LaF ₃ 38 YF ₃ 10 (F=15.2)
7	14	21	2	2		10	5	20	10		5	P ₂ O ₅ 7 Al ₂ O ₃ 4
8	25	21	12	2		13	13				13	
9	24	22	10	8		12		14			10	
10	41		15	12							4	LaF ₃ 15 CaF ₂ 12 (F=16.2)
11	35	15	15	3		15	11				6	
12	11.6	33.0	15.8					36.8				ZrO ₂ 3.0
13	36	13	23	11		10			3		4	
14	25	22	8	3	2	2	14				3.5	Ta ₂ O ₅ 11.5
15	1	36	1	2		3	14	22	8	7	1.5	ZrO ₂ 4 As ₂ O ₃ 0.5

No	B ₂ O ₃	Si
28	9	
29	15	
30	15	
31	2	
32	30	
33	30	
34	16	
35	26	
36	27	
37	20	
38	30	
39	29	
40	27	
41	30	
42	18	

(単位: 重量%)

No	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	CaO	SrO	BaO	ZnO	PbO	Li ₂ O	その他の成分
15	34		37	6					2		3	SiF ₂ 12 ZnF ₂ 4 KF 2 (F=5.8)
16	3	35	4	2			10	16	15	5	1.5	ZrO ₂ 5 Al ₂ O ₃ 2 Na ₂ O 1 As ₂ O ₃ 0.5
17	30	13	28	10		8		2	2		4	ZrO ₂ 1.3 As ₂ O ₃ 0.7
18	37	8	27	5.5		6		4	3		4	ZrO ₂ 3 Cd ₂ O ₃ 4.5
19	42.5	4.8	43.4			7.2						ZrO ₂ 1.8
19	8	27	14	8		3	10	20	2		3	ZrO ₂ 5 TiO ₂ 1
20	34	8	24.5	13		5.5					3	ZrO ₂ 4 Ca ₂ O ₃ 10
21	36	7	30	5		6		4	4		3	ZrO ₂ 5
22	30		30	8					5.8		1.2	HfO ₂ 11 GeO ₂ 14
23	33	6	22	18		12		2	2		3	ZrO ₂ 4
24	10	25	12	4	2	2	5	18	8	2	2	ZrO ₂ 5 Ta ₂ O ₅ 2 TiO ₂ 1.5 Al ₂ O ₃ 1 K ₂ O 0.5
25	17	18	25	7		8		13			2.2	ZrO ₂ 8 WO ₃ 3 Al ₂ O ₃ 0.8
26	34.5		30	15		4.3					2.2	ZrO ₂ 2.5 LaF ₃ 8 ZnF ₂ 2.5 (F=2.5)
III	31.0	8.5	45.0			4.5			3.0			ZrO ₂ 6.0 Ta ₂ O ₅ 1.8 As ₂ O ₃ 0.1
27	35	3	22	18		6					1.2	ZrO ₂ 7 Ta ₂ O ₅ 7.8

BEST AVAILABLE COPY

(単位: 重量%)

(単位: 重量%)

の成分
Ca ₂ O 1
(F=15.2)
(F=10.2)

No	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	CaO	SrO	BaO	ZnO	PbO	Li ₂ O	その他の成分
28	8	24	11	2	2	3	2	20	2	13	2.5	ZrO ₂ 8 Ta ₂ O ₅ 1.5 TiO ₂ 1.4 Sb ₂ O ₃ 0.6
28	15	18	20	4.7		3	5	20			2.5	ZrO ₂ 8 Ta ₂ O ₅ 3 TiO ₂ 2.8
IT	15	20	25			8		20				ZrO ₂ 6 Ta ₂ O ₅ 2 TiO ₂ 4
30	2	30	2	1		7		20	2	27	2.5	ZrO ₂ 8 Sb ₂ O ₃ 0.5
31	30		16	4					35		2	Ta ₂ O ₅ 13
32	30	4	45	10			1		4.4		1.8	Nb ₂ O ₅ 4
33	30	3	44	8			1		4.8		2.1	Ta ₂ O ₅ 2 Nb ₂ O ₅ 4
V	10	20	26			3		30				TiO ₂ 4 Ta ₂ O ₅ 2
34	20	8.5	30	4				3	21		1.5	Ta ₂ O ₅ 8 Nb ₂ O ₅ 4
35	37		25	5					5.3		1.2	HfO ₂ 1.5 In ₂ O ₃ 15 Nb ₂ O ₅ 10
36	20	3	20	7					27.8		2.1	Ta ₂ O ₅ 20
37	30		40	2				4	2		1.1	ZrO ₂ 5.8 WO ₃ 2 Ta ₂ O ₅ 7 Nb ₂ O ₅ 8
38	20	5	33	1				4	20		1.2	ZrO ₂ 3.8 WO ₃ 8 Nb ₂ O ₅ 4
VI	27	3	41					5				ZrO ₂ 8 WO ₃ 5 Nb ₂ O ₅ 8 Ta ₂ O ₅ 4
39	30		35	3					5.2		1.3	ZrO ₂ 3.5 WO ₃ 5 Nb ₂ O ₅ 17
40	18	5.5	30	7					5	3.5	1.2	ZrO ₂ 5 WO ₃ 4 Nb ₂ O ₅ 13.8 Ta ₂ O ₅ 7

No	光学常数		転移温度 T _g (°C)	失透試験結果 1000°C
	n _d	ν _d		
1	1.6220	59.8	565	○
2	1.6279	60.0	563	○
3	1.6302	55.7	444	○
4	1.6310	59.0	565	○
5	1.6308	57.4	504	○
6	1.6352	62.2	490	○
7	1.6342	56.2	495	○
8	1.6358	56.2	426	○
9	1.6395	56.4	462	○
10	1.6454	61.5	508	○
11	1.6450	58.9	523	○
12	1.6501	55.0	603	○
13	1.6556	53.2	552	○
14	1.6675	47.8	575	○

No	光学常数		転移温度 T _g (°C)	失透試験結果 1000°C
	n _d	ν _d		
15	1.6723	57.8	483	○
16	1.6720	45.4	558	○
17	1.6889	54.7	558	○
18	1.6887	55.2	548	○
19	1.688	55.9	678	○
20	1.6914	49.8	567	○
21	1.6939	59.8	588	○
22	1.6953	54.5	567	○
23	1.7001	55.0		
24	1.7051	52.5	550	○
25	1.7038	45.6	554	○
26	1.7175	49.8	579	○
27	1.7267	54.7	585	○
28	1.7300	51.7	670	○
29	1.7336	49.7	633	○

失透

No	光学常数		転移温度 T _g (°C)	失透試験結果 1000°C
	n _d	ν _d		
30	1.7341	41.3	538	○
31	1.7355	45.7	580	○
32	1.7393	45.5	685	○
33	1.7326	38.8	510	○
34	1.7438	45.4	513	○
35	1.7558	48.2		
36	1.7585	47.9	595	○
37	1.7635	40.6	680	○
38	1.7767	41.4	547	○
39	1.7820	35.5		
40	1.7831	42.5	512	○
41	1.8004	43.4	618	○
42	1.8052	40.2	545	○
43	1.8064	40.7	670	○
44	1.8187	38.5	585	○
45	1.8450	35.3	588	

表
ラス
し、
りも
比較
T_g
な
られ
T_g
にし
こと
本
酸化
適宜
溶解
な型
るこ
上
のB
であ